

PCT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C. 20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 14 July 2000 (14.07.00)	
International application No. PCT/EP99/09404	Applicant's or agent's file reference H 3243 PCT
International filing date (day/month/year) 02 December 1999 (02.12.99)	Priority date (day/month/year) 09 December 1998 (09.12.98)
Applicant LANGE, Ilona et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
08 June 2000 (08.06.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No.: (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer</p> <p>Manu Berrod</p> <p>Telephone No.: (41-22) 338.83.38</p>
--	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C09K 17/12, 17/46, C04B 28/24, 28/26, E21B 33/138	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/34412 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. Juni 2000 (15.06.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/09404 (22) Internationales Anmeldedatum: 2. Dezember 1999 (02.12.99) (30) Prioritätsdaten: 198 56 729.4 9. Dezember 1998 (09.12.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LANGE, Ilona [DE/DE]; Nelly-Sachs-Strasse 9, D-40764 Langenfeld (DE). BREUER, Wolfgang [DE/DE]; Clara-Schumannstrasse 13, D-41352 Korschenbroich (DE). HEROLD, Claus-Peter [DE/DE]; Ostpreussenstrasse 26, D-40822 Mettmann (DE). VON TAPAVICZA, Stephan [DE/DE]; Thomas-Mann-Strasse 12, D-40699 Erkrath (DE). MILL, Dark [DE/DE]; In Rahlandsfeld 9, D-31535 Neustadt (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, HU, KZ, NO, RO, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>

(54) Title: AGENT AND METHOD FOR SEALING OR CONSOLIDATING ROCK, LOOSE ROCK OR SOILS, ESPECIALLY BORE HOLES**(54) Bezeichnung:** MITTEL UND VERFAHREN ZUM ABDICHTEN ODER VERFESTIGEN VON FELS, LOCKERGESTEIN ODER BÖDEN, INSBESONDERE BOHRLÖCHERN**(57) Abstract**

The invention relates to a an aqueous agent for sealing or consolidating rock, loose rock or soils that are in contact with water containing Ca^{2+} ions. Said agent contains 2 to 40 wt. % SiO_2 (dry matter, in relation to the agent) in the form of an aqueous silica sol and hardening stabilisers from the class of inorganic polyphosphates, phosphonic acids, aminoethylenephosphonic acids, phosphonic acid esters, phosphonocarboxylic acids and polycarboxylic acids or mixtures of these substances, in concentrations of 0.01 to 400 ppm.

(57) Zusammenfassung

Beschrieben wird ein wässriges Mittel zum Abdichten oder Verfestigen von Fels, Lockergestein oder Böden, welche sich in Kontakt mit Ca^{2+} -Ionen enthaltendem Wasser befinden, wobei das Mittel 2 bis 40 Gew.-% SiO_2 (Trockensubstanz, bezogen auf das Mittel) in Form eines wässrigen Kiesel sols enthält, und weiterhin Härtestabilisatoren aus der Klasse der anorganischen Polyphosphate, der Phosphonsäuren, der Aminoethylenphosphonsäuren, der Phosphorsäureester, der Phosphonocarbonsäuren sowie von Polycarbonsäuren oder Mischungen dieser Substanzen, in Konzentrationen von 0,01 bis 400 ppm.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshon	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauritanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

MITTEL UND VERFAHREN ZUM ABDICHTEN ODER VERFESTIGEN VON FELS, LOCKERGESTEIN ODER BÖDEN, INSBESONDERE BOHRLÖCHERN

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mittel sowie ein Verfahren zum Abdichten oder Verfestigen von Fels, Lockergestein oder Böden und die Verwendung bestimmter Härtestabilisatoren enthaltender Kieselsole zu diesem Zweck.

Die Verfestigung oder Abdichtung von Fels, Lockergestein oder Böden ist ein regelmäßig notwendige Maßnahme im Bereich der Tiefbautechnik, z.B. zur Gebäudeunterfangung, zum Abdichten von Baugruben oder Deponien, im Tunnelbau und Kanalbau und insbesondere beim Erdreichaufschluß, wie der Erbohrung von Erdöl- oder Erdgaslagerstätten. Im letzten Fall steht das Abdichten von Bohrlöchern im Vordergrund. Bohrlöcher werden bis zum Erreichen einer Erdöl- Erdgas, oder im Brunnenbau, Wasser führenden Formation in das Erdreich getrieben. Das Loch wird durch einen Zementmantel gegen die Formation stabilisiert. Dieser Zementmantel wird im Bereich des Bohrlochgrunds aufgebrochen, so daß das zu fördernde Gut möglichst ungehindert aus der Formation in das Bohrloch übergehen kann. Neben Erdöl- oder Erdgas dringt aber auch Wasser in das Bohrloch ein welches über aufwendige Verfahren von dem gewünschten Fördergut abgetrennt werden muß. Man ist daher bemüht, das Eindringen von Wasser weitestmöglich zu verringern oder zu vermeiden und dichtet daher die wasserführenden Bereiche der Formation durch geeignete Bindemittel ab. Aber auch beim Schutz von agrarisch genutzten Flächen gegen Wind- oder Wassererosion ist die Verfestigung bzw. Abdichtung eine übliche Maßnahme.

In der Regel werden in der Tiefbautechnik Bindemittel wie Zement, Bitumen, Calciumsalze oder Wasserglas verwendet. Zement hat allerdings den Nachteil, daß die Teilchen häufig nicht klein genug sind, um auch in feine Risse oder Poren eindringen zu können, so daß ein unzureichender Abdicht- bzw. Verfestigungseffekt zu beobachten ist. Auch bei der Verwendung von Wassergläsern, bekanntlich eine wäßrige Lösung von Natriumsilicat, oder von Mikrokieselsäuren, eine wäßrige Dispersion von amorphem Siliciumdioxid, beobachtet man nicht immer eine Abdichtung im gewünschten Umfang. Daher schlägt die EP 530 600 vor, Kieselsäuresole zur Abdichtung oder Verfestigung zu verwenden. Es handelt sich dabei um kolloidale Lösungen von amorphem Siliciumdioxid, welches eine Partikelgröße im Bereich von 7 bis 50 nm aufweist. Diese Kieselsäuresole vergelen in Gegenwart bestimmter

Elektrolyte, beziehungsweise bei Veränderungen des pH-Werts der wäßrigen Sole. Das Gel wird durch Vernetzung der SiO_2 -Einheiten viskoser bis eine vollständige Verfestigung eingetreten ist. Elektrolyte, die eine Vergelung auslösen, sind in der Regel in dem zu verfestigenden oder abzudichtenden Material vorhanden. Es handelt sich dabei vorzugsweise um Salze des Aluminiums, Eisens, Calciums oder Magnesiums. Die EP 0 530 600 A1 schlägt aber vor, Kieselsole in Kombination mit einem Calcium-Donator einzusetzen, um eine möglichst schnelle Überführung des Sols in das Gel zu erreichen.

Nun hat die Anmelderin beobachtet, daß die Verwendung von Kieselsohlen überraschenderweise nicht immer zu den gewünschten Abdicht- bzw. Verfestigungseffekten führt. Dies zeigt sich insbesondere bei der Abdichtung von Bohrlöchern gegen eindringendes Formationswasser. Dabei tritt nach Beobachtungen der Anmelderin häufig eine Freiwasserphase auf, wobei dies ein Indiz dafür ist, daß keine Vergelung und somit Abdichtung stattgefunden hat. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein, geht die Anmelderin daher davon aus, daß, im Gegensatz zur Lehre der EP 0 530 600 A1 die Bildung von Erdalkalisilikaten und insbesondere von Calciumsilikat den Vergelungsprozess inhibieren können. Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ein Verfahren zur Abdichtung oder Verfestigung von, das auch in Gegenwart von Erdalkaliionen-haltigem Wasser durchgeführt werden kann.

Bei der Abdichtung von Bohrlöchern ist es außerdem häufig nicht erwünscht, eine schnelle Verfestigung des Bindemittels zu erzielen. Das Bindemittel wird über ein geeignetes Transportrohr unter Druck an den Bohrlochgrund transportiert und dort in die Formation gepreßt. Eine schnelle Verfestigung des Bindemittel würde dazu führen, daß das Mittel auch im Rohr selbst vergelt, was natürlich nicht erwünscht ist. Vielmehr soll der Vergelungseffekt soweit verzögert werden, daß durch Nachspülen, z.B. mit Wasser, das gesamte Bindemittel in die Formation gepreßt wird und die Vergelung und Verfestigung somit nur an den gewünschten Stellen erfolgt. Somit bestand eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, ein Verfahren zur zeitlich verzögerten Verfestigung oder Abdichtung von Fels, Lockergestein oder Böden bereitzustellen.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß eine Mischung aus wäßrigem Kieselsohl und bestimmten Inhibitoren für Ca^{2+} -Ionen die oben gestellten Aufgaben löst.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist in einer ersten Ausführungsform ein wäßriges Mittel zum Abdichten oder Verfestigen von Fels, Lockergestein oder Böden, welche sich in Kontakt mit Ca^{2+} -Ionen enthaltendem Wasser befinden, wobei das Mittel 2 bis 40 Gew.-% SiO_2 (Trockensubstanz, bezogen auf das Mittel) in Form eines wäßrigen Kiesel sols und zusätzlich Härtestabilisatoren aus der Klasse der anorganischen Polyphosphate, der Phosphonsäuren, der Aminoethylenphosphonsäuren, der Phosphorsäureester, der Phosphonocarbonsäuren sowie von Polycarbonsäuren oder Mischungen dieser Substanzen in Konzentrationen von 0,01 bis 400 ppm enthält.

Die erfindungsgemäßen Mittel eignen sich generell sowohl zur Verfestigung als auch zur Abdichtung von jeder Art Fels, Lockergestein oder Böden, die in Kontakt mit Ca^{2+} -Ionen haltigem Wasser stehen. Typische Einsatzgebiete sind der Tiefbau, insbesondere im Tunnel- und Brunnenbau und beim Erdreichaufschluß, insbesondere bei der Abdichtung von Bohrlöchern, genauer Bohrlochwänden, gegen eindringendes Formationswasser.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten neben Wasser als Trägerflüssigkeit Kieselsole, die amorphes SiO_2 in Mengen von 2 bis 60 Gew.-%, berechnet als Trockenmasse und bezogen auf das Sol, enthalten. Im Rahmen der erfindungsgemäßen Mittel werden aber Kieselsole mit 25 bis 50 Gew.-% amorphem SiO_2 bevorzugt. Das amorphe SiO_2 liegt in Form untereinander unvernetzter, kugelförmiger Einzelteilchen vor, die an der Oberfläche durch Hydroxylgruppen stabilisiert sind. Der durchschnittliche Partikeldurchmesser liegt im Bereich von 1 bis 150 nm, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 70 und insbesondere im Bereich von 5 bis 40 nm. Die spezifische Oberfläche der Kieselsole liegt im Bereich von 50 bis 700 m^2/g gemessen nach BET-Methode. Aufgrund der kolloidalen Verteilung der Teilchen beobachtet man bei Kieselsohlen kein Sedimentation der Teilchen. Die Sole können daher jahrelang gelagert werden. In der Regel werden wäßrige Kieselsole verwendet. Es ist aber auch möglich, amorphes SiO_2 in anderen Lösungsmitteln, beispielsweise Aceton oder kurzkettigen organische Alkohole, wie Methanol, Ethanol oder Propanol, in Sole zu überführen (vergl. **Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Band 21, Seiten 456 bis 463, Weinheim 1982**). Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten aber ausschließlich wäßrige Kieselsole.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten insgesamt, also unter Einbeziehung des Wasseranteils der Kieselsole, zwischen 60 und 98 Gew.-% und insbesondere zwischen 60 und

80 Gew.-% Wasser, das vorzugsweise nur geringe Anteile an Elektrolyten, beispielsweise zwischen 0,001 und 0,1 Gew.-% enthält. Vorzugsweise ist das Wasser frei von Elektrolyten. Unter Elektrolyten werden hier insbesondere Kationen ein- und zweiwertiger Alkali- und Erdalkalionen, also Na^+ , K^+ , Ca^{2+} und Mg^{2+} -Ionen verstanden. Wäßrige Kieselsole der oben beschriebenen Art sind in den Mittel zu 20 bis 60 Gew.-% enthalten. Zu der Mischung aus Kieselöl und Wasser werden erfindungsgemäß sogenannte Härtestabilisatoren in Konzentrationen von 0,01 bis 400 ppm gegeben. Bei Härtestabilisatoren handelt es sich um Verbindungen, die in der Lage sind in unterstöchiometrischen Mengen die bekannt dafür sind, die Ausfällung von Härtebildnern aus übersättigten wäßrigen Lösungen vollständig und dauerhaft zu verhindern. Insofern war es überraschend, daß der Zusatz dieser Verbindungen nur zu einer verzögerten Vergelung der Kieselsole führt und diese nicht dauerhaft unterbindet. Als Härtebildner fungieren hauptsächlich Erdalkali-Ionen, insbesondere Calcium- und Magnesium-Ionen („Threshold-Effekt“). Einzelheiten finden sich in **Römpps Chemie Lexikon, 9. Auflage, Band 6, 1994, auf den Seiten 5000 bis 5002.**

In den erfindungsgemäßen Mitteln sind als Härtestabilisatoren Verbindungen aus der Klasse der anorganischen Polyphosphate, der Phosphonsäuren, der Aminoethylenphosphonsäuren, der Phosphorsäureester, der Phosphonocarbonsäuren sowie von Polycarbonsäuren oder Mischungen enthalten. Auch die Salze dieser Verbindungen sind geeignet. Besonders bevorzugt sind solche Mittel, die Härtestabilisatoren aus der Gruppe Aminotris-(methylenphosphonsäure), 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Phosphonobutan-tricarbonsäure, Polyacrylsäure, Polyasparaginsäure, Polymaleinsäure oder deren Derivate, oder Mischungen dieser Substanzen enthalten. Besonders bevorzugt sind solche Mittel, die als Härtestabilisatoren Tetrakis-[(Phosphonomethyl)-imino]-bis-[2.1-ethandiyl-nitrido-bis-methylen]-phosphonsäure und/oder dessen Salze enthalten.

Bevorzugte Mischungen dieser Stabilisatoren enthalten beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure Natrium-Salz und Polyacrylsäure oder 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure Natrium-Salz, Aminotris-(methylenphosphonsäure) und Polyacrylsäure. Die Einsatzkonzentration der Härtestabilisatoren liegt zwischen 0,01 und 400 ppm und insbesondere im Bereich von 0,1 bis 200 ppm, und insbesondere zwischen 1 und 100 ppm, jeweils bezogen auf Aktivsubstanz Härtestabilisator.

Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abdichten oder Verfestigen von Fels, Lockergestein oder Böden, welche sich im Kontakt mit Ca^{2+} -Ionen enthaltendem Wasser befinden, indem man das zu verfestigende oder abzudichtende Material mit einer wäßriges Kieselol enthaltenden Lösung sowie Härtestabilisatoren aus der Klasse der anorganischen Polyphosphate, der Phosphonsäuren, der Aminoethylenphosphonsäuren, der Phosphorsäureester, der Phosphonocarbonsäuren sowie von Polycarbonsäuren oder Mischungen dieser Substanzen in Kontakt bringt.

Vorzugsweise werden dazu wäßrige Kieselsole verwendet, die zu 20 bis 60 Gew.-% SiO_2 (Trockensubstanz, bezogen auf das wäßrige Sol) enthalten. In der Regel wird das Mittel dazu unter Druck in das abzudichtende oder zu verfestigende Material gepreßt. Gleichzeitig oder zeitversetzt nach der Behandlung mit dem Kieselol erfolgt dann der Zusatz der Härtestabilisatoren. Dabei werden vorzugsweise solche Mengen eingesetzt, daß die Konzentration der Stabilisatoren, bezogen auf die wäßrige Kieselollösung, im Bereich von 0,01 bis 400 ppm, vorzugsweise 0,1 bis 200 und insbesondere von 1 bis 100 ppm liegen.

Besonders bevorzugt ist es, das erfindungsgemäße Verfahren zum Abdichten von unterirdischen Formationen, insbesondere von Bohrlöchern zu verwenden. Die Kieselol/Wasser/Stabilisatoren-Mischung wird dazu mit geeigneten Pumpen durch das Förderrohr an die Bohrlochsole gepumpt, wobei ein solcher Druck ausgeübt wird, daß das Mittel möglichst tief in die Formation eindringt. Anschließend wird mit Wasser nachgespült, bis das Mittel vollständig aus dem Rohr entfernt worden ist. In diesem Zusammenhang zeigt sich ein weitere Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, da das verwendete Mittel erst mit einer gewissen zeitlichen Verzögerung vergelt. Vorzugsweise verfestigt sich das Mittel unter den Temperatur-, pH- und Druckverhältnissen an der Bohrlochsole erst 30 bis 60 Minuten nachdem es mit dem zu verfestigenden oder abzudichtenden Material und damit auch mit dem Ca^{2+} Ionen-haltigen Wasser in Kontakt gebracht worden ist. Die Temperaturen an der Bohrlochsole liegen üblicherweise im Bereich von 30 bis 200 °C, in Abhängigkeit von der Tiefe. Der Druck beträgt, ebenfalls tiefenabhängig, typischerweise zwischen 10 und 500 bar.

Die jeweils geeignete Konzentration der Stabilisatoren kann in Abhängigkeit von der Ca^{2+} -Ionenkonzentration des Wassers, mit dem sich das zu verfestigende oder abzudichtende Material in Kontakt befindet, gewählt werden. Es hat sich gezeigt, daß das in den erfindungsgemäßen Mitteln die Härtestabilisatoren vorzugsweise in solchen Mengen

enthalten sein sollten, daß, bezogen auf ein vorgegebenes Volumen, das Gewichtsverhältnis von Ca^{2+} -Ionen zu den Härtestabilisatoren im Bereich von 0,5 bis 5,0 liegt. Die Menge an Ca^{2+} -Ionen läßt sich dabei problemlos über die Bestimmung der Wasserhärte errechnen.

Das Wasser, das mit dem zu verfestigenden oder abzudichtenden Material in Kontakt steht, weist in der Regel einen Gehalt an Ca^{2+} -Ionen von größer 2 mmol/l vorzugsweise größer 4 mmol/l auf. Typische Ca^{2+} -Konzentrationen liegen im Bereich von 3 bis 8 mmol/l. Der pH-Wert des Formationswassers liegt in der Regel im sauren bis schwach alkalischen Bereich, also zwischen 6 und 9. Es hat sich gezeigt, daß eine Verringerung des pH-Wertes auf Werte von 2 bis 5 generell die Vergelung verhindern kann. Es ist daher bevorzugt, daß erfindungsgemäße Verfahren bei pH-Werten zwischen 6 und 9 durchzuführen bzw. die erfindungsgemäßen Mittel durch Zusatz von Säuren oder Basen so zu formulieren, daß ihr pH-Wert in dem genannten Bereich liegt.

Weiterhin wird die Verwendung von Mitteln gemäß der obigen Beschreibung zum Verfestigen oder Abdichten von Fels, Lockergestein oder Böden welche sich in Kontakt mit Ca^{2+} -Ionen enthaltendem Wasser befinden, beansprucht.

Beispiele

Die Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens wurden wie folgt bestimmt: 11 g eines Kiesel sols (Köstrosol® 0830 der Firma Chemiewerk Bad Köstritz) wurden mit 40 g vollentsalztem Wassers vermischt und dem Sol anschließend Härtestabilisatoren in unterschiedlichen Mengen zugegeben. Zu dieser Mischung wurde dann zwischen 0,7 und 1,0 ml einer Calciumchloridlösung (Konzentration an Ca^{2+} -Ionen: 28200 ppm) getropft und anschließend für 15 Minuten auf 100 °C erwärmt. Das Gefäß wurde zum Abkühlen ohne Rühren stehen gelassen. Nach 30 Minuten wurde visuell der Vergelungsgrad bestimmt.

Es wurde folgende Bewertung vorgenommen:

zu 100 % fest	++
zu 80 bis fast 100 % fest	+
weniger als 80 % fest	-

Es wurden folgende Härtestabilisatoren untersucht:

- A: 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure
- B: Amino-tris-(methylenphosphonsäure)
- C: 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure Di-Natriumsalz
- D: Mischung aus B und C sowie Polyacrylsäure

Die Stabilisatoren wurden in Form handelsüblicher, wäßriger Lösungen eingesetzt (alles Produkte der Fa. Henkel):

- A: 60 Gew.-% Aktivsubstanz (Turpinal® SL)
- B: 50 Gew.-% Aktivsubstanz (Turpinal® D2)
- C: 10 Gew.-% Aktivsubstanz (Turpinal®-2-NZ)
- D: 30 Gew.-% Aktivsubstanz (Fostex® 617 B)

Die Angaben der Tabelle 1 beziehen sich auf Aktivsubstanz

Die Ergebnisse der Versuche sind in **Tabelle 1** wiedergegeben.

Tabelle 1

Nr.	Stabilisator	Stabilisator-konzentration [ppm]	CaCl ₂ -Lösung [ml]	Ca ²⁺ -Gehalt in der Lösung [Gew.-%]	Gewichtsver- hältnis Ca ²⁺ /Stabilisator [g/g]	Vergelung nach 30 Minuten
1	A	0,1	0,8	0,04	0,7	++
2	A	0,2	0,8	0,04	1,0	++
3	B	0,3	0,8	0,04	1,4	+
4	B	0,3	0,7	0,04	2,0	++
5	C	0,7	1,0	0,06	1,3	++
6	C	0,7	1,0	0,06	1,5	+
7	D	0,7	1,0	0,06	4,0	++

Es wurde weiterhin Versuche bei erhöhtem Druck und Temperatur durchgeführt, um die Bedingungen an der Bohrlochsole zu simulieren. Jeweils 5 g eines 50 Gew.-%igen wäßrigen Kiesel sols wurden mit 45 g Wasser verdünnt und anschließend durch Zugabe einer CaCl₂-Lösung (0,04 Gew.-% Ca²⁺) ein bestimmtes Gewichtsverhältnis Ca²⁺/SiO₂ eingestellt. Das System wurde dann in einem Autoklaven bei 10 bar Druck (Stickstoffatmosphäre) 30 Minuten auf 150 °C erwärmt und dann zwei Stunden bei diesen Bedingungen belassen. Die Ergebnisse der visuellen Begutachtung der Lösungen sind in der **Tabelle 2** wiedergegeben:

Tabelle 2

Lösung	Ca/SiO ₂ [Gew.-%]	Effekt
8	0,005	dünnflüssig
9	0,010	leichte Vergelung
10	0,020	Gelbildung
11	0,030	Gelbildung

Es wurden nun unter den angegebenen Bedingungen unterschiedliche Mengen des Stabilisators D der Lösung 10 zugesetzt. Es zeigte sich, daß bei Zusatz von 100 und 200 ppm Stabilisator eine zeitverzögerte Vergelung nach drei Stunden eintrat. Bei höheren Konzentrationen war keine Vergelung mehr zu beobachten. Es zeigt sich, daß auch bei

erhöhtem Druck und Temperatur das erfindungsgemäße Verfahren zu einer gewünschten zeitverzögerten Vergelung der KieselsoL-Lösungen führt.

Patentansprüche

1. Wäßriges Mittel zum Abdichten oder Verfestigen von Fels, Lockergestein oder Böden, welche sich in Kontakt mit Ca^{2+} -Ionen enthaltendem Wasser befinden, wobei das Mittel 2 bis 40 Gew.-% SiO_2 (Trockensubstanz, bezogen auf das Mittel) in Form eines wäßrigen Kiesel sols) enthält, **dadurch gekennzeichnet, daß** es Härtestabilisatoren aus der Klasse der anorganischen Polyphosphate, der Phosphonsäuren, der Aminoethylenphosphonsäuren, der Phosphorsäureester, der Phosphonocarbonsäuren sowie von Polycarbonsäuren oder Mischungen dieser Substanzen in Konzentrationen von 0,01 bis 400 ppm enthält.
2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Härtestabilisatoren ausgewählt sind aus der Gruppe Aminotris-(methylenphosphonsäure), 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Phosphonobutan-tricarbonsäure, Polyacrylsäure oder Mischungen dieser Substanzen.
3. Mittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** es die Härtestabilisatoren in Konzentrationen von 0, 1 bis 200 ppm und vorzugsweise 1 bis 100 ppm enthält.
4. Verfahren zum Abdichten oder Verfestigen von Fels, Lockergestein oder Böden, welche sich im Kontakt mit Ca^{2+} -Ionen enthaltendem Wasser befinden, indem man das zu verfestigende oder abzudichtende Material mit einer wäßriges Kiesel sol) enthaltenden Lösung sowie Härtestabilisatoren aus der Klasse der anorganischen Polyphosphate, der Phosphonsäuren, der Aminoethylenphosphonsäuren, der Phosphorsäureester, der Phosphonocarbonsäuren sowie von Polycarbonsäuren oder Mischungen dieser Substanzen in Kontakt bringt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** wäßrige Kiesel sole verwendet werden, die 20 bis 60 Gew.-% SiO_2 , vorzugsweise 25 bis 50 Gew.-% SiO_2 (jeweils Trockensubstanz, bezogen auf das wäßrige Sol) enthalten.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Härtebildner in solchen Mengen zugesetzt werden, daß deren Konzentration in der wäßrigen Kiesel­sol­Lösung zwischen 0,01 und 400 ppm, vorzugsweise 0,1 bis 200 und insbesondere 1 bis 100 ppm beträgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** sich das zu verfestigende oder abzudichtende Material in Kontakt mit Wasser befindet, das eine Ca^{2+} -Ionen-Konzentration von mehr als 2 mmol/l aufweist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** es zur Abdichtung unterirdischer Formationen, vorzugsweise von Bohrlöchern, verwendet wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Abdicht- oder Verfestigungseffekt 30 bis 60 Minuten nach Inkontaktbringen des Mittels mit dem zu verfestigenden oder abzudichtenden Material eintritt.
10. Verwendung von Mitteln gemäß der Ansprüche 1 bis 3 zum Abdichten oder Verfestigen von Fels, Lockergestein oder Böden welche sich in Kontakt mit Ca^{2+} -Ionen enthaltendem Wasser befinden.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/09404

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09K17/12 C09K17/46 C04B28/24 C04B28/26 E21B33/138

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09K C04B E21B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 530 600 A (SIKA AG) 10 March 1993 (1993-03-10) cited in the application page 3, line 29 - line 52 page 4, line 20 - line 28 claims 1-6	1,5
Y	US 4 430 369 A (PAYNE CHARLES C) 7 February 1984 (1984-02-07) column 1, line 56 -column 2, line 2	1,2
Y	US 4 043 830 A (M.SUZUKI) 23 August 1977 (1977-08-23) column 2, line 36 -column 4, line 20 claims 1,2	1,2,4,10
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 April 2000

Date of mailing of the international search report

14/04/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boulon, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/09404

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 2 580 659 A (MTA TERMESZETTU DOMANYI KUTATO) 24 October 1986 (1986-10-24) page 5, line 4 -page 6, line 6; examples 1-4 -----	1,2,4,5, 10
Y	US 4 056 937 A (SUZUKI MANAO) 8 November 1977 (1977-11-08) column 1, line 5 - line 32 column 3, line 9 -column 6, line 66 -----	1,2,4,10
Y	US 4 596 838 A (ANDREICHUK GREGORY) 24 June 1986 (1986-06-24) column 3, line 11 -column 4, line 14 -----	1,2,4,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/09404

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 530600	A	10-03-1993	NONE	
US 4430369	A	07-02-1984	NONE	
US 4043830	A	23-08-1977	NONE	
FR 2580659	A	24-10-1986	WO 8606400 A	06-11-1986
			AT 905885 A	15-07-1990
			CS 254340 B	15-01-1988
			DD 235685 A	14-05-1986
			ES 543196 D	16-05-1986
			ES 8607454 A	01-11-1986
			GB 2186879 A, B	26-08-1987
			IN 163304 A	03-09-1988
			NL 8520094 T	02-03-1987
			PL 254032 A	04-11-1986
			YU 74185 A	30-06-1988
US 4056937	A	08-11-1977	NONE	
US 4596838	A	24-06-1986	US 4687790 A	18-08-1987

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/09404

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09K17/12 C09K17/46 C04B28/24 C04B28/26 E21B33/138

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09K C04B E21B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 530 600 A (SIKA AG) 10. März 1993 (1993-03-10) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 29 - Zeile 52 Seite 4, Zeile 20 - Zeile 28 Ansprüche 1-6	1,5
Y	US 4 430 369 A (PAYNE CHARLES C) 7. Februar 1984 (1984-02-07) Spalte 1, Zeile 56 - Spalte 2, Zeile 2	1,2
Y	US 4 043 830 A (M.SUZUKI) 23. August 1977 (1977-08-23) Spalte 2, Zeile 36 - Spalte 4, Zeile 20 Ansprüche 1,2	1,2,4,10

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. April 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14/04/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2

NL - 2280 HV Rijswijk

Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,

Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bouillon A

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/09404

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	FR 2 580 659 A (MTA TERMESZETTU DOMANYI KUTATO) 24. Oktober 1986 (1986-10-24) Seite 5, Zeile 4 -Seite 6, Zeile 6; Beispiele 1-4	1,2,4,5, 10
Y	US 4 056 937 A (SUZUKI MANAO) 8. November 1977 (1977-11-08) Spalte 1, Zeile 5 - Zeile 32 Spalte 3, Zeile 9 -Spalte 6, Zeile 66	1,2,4,10
Y	US 4 596 838 A (ANDREICHUK GREGORY) 24. Juni 1986 (1986-06-24) Spalte 3, Zeile 11 -Spalte 4, Zeile 14	1,2,4,10

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/09404

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 530600	A	10-03-1993	KEINE		
US 4430369	A	07-02-1984	KEINE		
US 4043830	A	23-08-1977	KEINE		
FR 2580659	A	24-10-1986	WO	8606400 A	06-11-1986
			AT	905885 A	15-07-1990
			CS	254340 B	15-01-1988
			DD	235685 A	14-05-1986
			ES	543196 D	16-05-1986
			ES	8607454 A	01-11-1986
			GB	2186879 A,B	26-08-1987
			IN	163304 A	03-09-1988
			NL	8520094 T	02-03-1987
			PL	254032 A	04-11-1986
			YU	74185 A	30-06-1988
US 4056937	A	08-11-1977	KEINE		
US 4596838	A	24-06-1986	US	4687790 A	18-08-1987

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Translation

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference H 3243 PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/09404	International filing date (<i>day/month/year</i>) 02 December 1999 (02.12.99)	Priority date (<i>day/month/year</i>) 09 December 1998 (09.12.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C09K 17/12, 17/46, C04B 28/24, 28/26, E21B 33/138		
Applicant COGNIS DEUTSCHLAND GMBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.
- ☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).
- These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 08 June 2000 (08.06.00)	Date of completion of this report 17 January 2001 (17.01.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/09404

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*

☒ the international application as originally filed.

☒ the description, pages 1-9, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.

☒ the claims, Nos. 1-10, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. _____, filed with the letter of _____,
Nos. _____, filed with the letter of _____.

☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages _____

☐ the claims, Nos. _____

☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 99/09404

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1 - 10	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1 - 10	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1 - 10	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Reference is made to the following document:

D1 = EP-A-0 530 600.

1. The subject matter of the application differs from the closest prior art, D1, in that the aqueous borehole-sealing agent additionally contains special hardness stabilizers which retard the gelation of the silica sol in the presence of Ca^{2+} ions without preventing it entirely.
2. The literature cited in the international search report contains no suggestion of this sort and therefore an inventive step can be recognized.

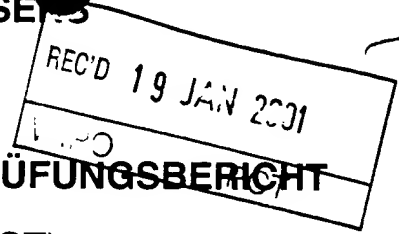
THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)





Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts H 3243 PCT - BB	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/09404	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 02/12/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 09/12/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C09K17/12		
Anmelder COGNIS DEUTSCHLAND GMBH et al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).
Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 08/06/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 17.01.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Sperry, P 

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-9 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-10 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER VORLAUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/09404

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche 1-10
	Nein: Ansprüche
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche 1-10
	Nein: Ansprüche
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche 1-10
	Nein: Ansprüche

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

Es wird auf das folgende Dokument verwiesen:

D1 = EP-A-0 530 600

1. Der Anmeldungsgegenstand unterscheidet gegenüber dem nächstliegenden Stand der Technik D1 dadurch daß das wäßrige Mittel zum Abdichten von Bohrlöchern zusätzlich bestimmte Härtestabilisatoren enthält, die die Vergelung des Kieselols in Gegenwart von Ca^{2+} -Ionen verzögern, ohne sie jedoch zu unterbinden.
2. Die im Internationalen Recherchenbericht zitierte Literatur enthält keine Hinweise diesbezüglich eine erfinderische Tätigkeit kann daher anerkannt werden.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
IM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts H 3243 PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 99/ 09404	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 02/12/1999	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 09/12/1998
Anmelder COGNIS DEUTSCHLAND GMBH et al		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**

☐ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☒ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

MITTEL UND VERFAHREN ZUM ABDICHTEN ODER VERFESTIGEN VON FELS,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

EP 99/09404

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09K17/12 C09K17/46 C04B28/24 C04B28/26 E21B33/138

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09K C04B E21B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ³	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 530 600 A (SIKA AG) 10. März 1993 (1993-03-10) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 29 - Zeile 52 Seite 4, Zeile 20 - Zeile 28 Ansprüche 1-6 ---	1,5
Y	US 4 430 369 A (PAYNE CHARLES C) 7. Februar 1984 (1984-02-07) Spalte 1, Zeile 56 - Spalte 2, Zeile 2 ---	1,2
Y	US 4 043 830 A (M. SUZUKI) 23. August 1977 (1977-08-23) Spalte 2, Zeile 36 - Spalte 4, Zeile 20	1,2,4,10

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

EP 99/09404

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	FR 2 580 659 A (MTA TERMESZETTU DOMANYI KUTATO) 24. Oktober 1986 (1986-10-24) Seite 5, Zeile 4 -Seite 6, Zeile 6; Beispiele 1-4 ---	1,2,4,5, 10
Y	US 4 056 937 A (SUZUKI MANAO) 8. November 1977 (1977-11-08) Spalte 1, Zeile 5 - Zeile 32 Spalte 3, Zeile 9 -Spalte 6, Zeile 66 ---	1,2,4,10
Y	US 4 596 838 A (ANDREICHUK GREGORY) 24. Juni 1986 (1986-06-24) Spalte 3, Zeile 11 -Spalte 4, Zeile 14 -----	1,2,4,10

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/09404

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 530600	A	10-03-1993	NONE		
US 4430369	A	07-02-1984	NONE		
US 4043830	A	23-08-1977	NONE		
FR 2580659	A	24-10-1986	WO	8606400 A	06-11-1986
			AT	905885 A	15-07-1990
			CS	254340 B	15-01-1988
			DD	235685 A	14-05-1986
			ES	543196 D	16-05-1986
			ES	8607454 A	01-11-1986
			GB	2186879 A,B	26-08-1987
			IN	163304 A	03-09-1988
			NL	8520094 T	02-03-1987
			PL	254032 A	04-11-1986
			YU	74185 A	30-06-1988
US 4056937	A	08-11-1977	NONE		
US 4596838	A	24-06-1986	US	4687790 A	18-08-1987

IS PAGE BLANK (USPTO)